

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241448

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L 23/16

C08K 5/17

C08K 5/34

(21)Application number : 08-080463

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 11.03.1996

(72)Inventor : KANAE KENTAROU  
TAKASHIMA MASAOKI  
SHIMAKAGE MASAFUMI(54) HYDROXYL GROUP-MODIFIED ETHYLENE- $\alpha$ -OLEFINNONCONJUGATED DIENE  
COPOLYMER RUBBER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vulcanizable composition useful as automobile parts, building articles, electric/electronic parts, etc., excellent in adhesiveness to a urethane resin, and coating characteristics, by blending a specific copolymer rubber with a nitrogen-containing compound.

SOLUTION: This composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. of an OH-modified ethylene- $\alpha$ -olefin-nonconjugated diene copolymer rubber [e.g. one having  $\geq 25$ (mmol/100g polymer) OH content and  $\leq 3$  remaining iodine value] with (B) 0.1-10 pts.wt. of a compound containing an alicyclic amine of a heterocyclic amine in the structure (e.g. N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3612852

[Date of registration] 05.11.2004

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 4 1 4 4 8

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 16 日

(51) Int. Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/16	K E V		C 0 8 L 23/16	K E V
C 0 8 K 5/17			C 0 8 K 5/17	
5/34	K F B		5/34	K F B

審査請求 未請求 請求項の数 1

F D

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 80463	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 3 月 11 日	(72) 発明者	鼎 健太郎 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	高嶋 正昭 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	島影 雅史 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 ウレタン樹脂に対し、優れた接着性、被塗装性を有する、加硫可能なエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム 1 0 0 重量部に対し、

(B) 構造中に、脂環式アミンまたは複素環式アミンを含有する化合物 0. 1 ~ 1 0 重量部が配合されてなる、水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム100重量部に対し、

(B) 構造中に、脂環式アミンまたは複素環式アミンを含有する化合物0.1~10重量部が配合されてなる、水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウレタン樹脂塗料などのウレタン樹脂と高い接着性を有する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム (EPDM) は、各種成形性、機械的物性、耐水性、耐候性、耐熱性、耐薬品性などに優れた合成ゴムであり、その特性から、自動車部品や船舶部品、電線、ケーブル、さらには家電製品、事務機器、家具、日用品、建築といった幅広い分野で使用されており、その需要は高いものがある。また、他のポリマーの改質剤として用いられることも多い。しかしながら、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムは、分子内に官能基を有しておらず化学的に不活性であるため、被塗装性や接着性が悪く、従来、塗装や他のポリマーとの接着の際には、粗面化、脱脂、プライマー処理などの多くの前処理を必要とするという欠点を有している。そのため、工程簡略化の観点からも、塗装性や接着性の改良が強く求められている。

【0003】エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムに被塗装性を付与する試みとしては、例えば特開平3-161329号公報、特開平3-274147号公報、特開平5-237448号公報などの提案が挙げられる。このうち、特開平3-161329号公報には、エチレン-プロピレンゴムにアクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) を添加した組成物からなる成形体の塗装法が開示されているが、その接着性は不十分であり、塗膜密着強度の値は大きくない。また、特開平3-274147号公報には、EPDMの上に、NBR/EPDM/スチレン-ブタジエンゴム (SBR) のブレンド配合物を接着剤層として設ける塗装法が開示されているが、その接着性は不十分であり、塗膜密着強度の値も大きくない。さらに、特開平5-237448号公報には、エチレン-プロピレンゴムにエポキシ基を有するポリグリシジルメタクリレートを添加した組成物からなる成形体の塗装法が開示されているが、その被接着性は未だに不十分であり、塗膜密着強度の値は大きくない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技

術の課題を背景になされたもので、ウレタン樹脂に対して優れた接着性、被塗装性を有する加硫可能なエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム (以下「(A) 変性共重合ゴム」ともいう) 100重量部に対し、(B) 構造中に、脂環式アミンまたは複素環式アミンを含有する化合物 (以下「(B) 化合物」ともいう) 0.1~10重量部が配合されてなる、水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム組成物 (以下「ゴム組成物」ともいう) を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物に使用される (A) 変性共重合ゴムは、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム (以下「共重合ゴム」ともいう) において、非共役ジエンに由来する二重結合部分の一部を水酸基変性することによって得られる、水酸基量が25 (mmol/100gポリマー) 以上、残存ヨウ素価が3以上の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムである。

【0007】ここで、共重合ゴムを構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ペンテン-1、2-メチルブテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3,3-ジメチルブテン-1、ヘプテン-1、メチルヘキセン-1、ジメチルペンテン-1、トリメチルブテン-1、エチルペンテン-1、オクテン-1、メチルペンテン-1、ジメチルヘキセン-1、トリメチルペンテン-1、エチルヘキセン-1、メチルエチルペンテン-1、ジエチルブテン-1、プロピルペンテン-1、デセン-1、メチルノネン-1、ジメチルオクテン、トリメチルヘプテン-1、エチルオクテン-1、メチルエチルヘプテン-1、ジエチルヘキセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコサン-1、ヘキサドセンなどの、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンの中で、好ましくはプロピレンである。

【0008】また、非共役ジエンとしては、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2,5-ノルボナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1,5,9-シクロドデカトリエン、6-メチル-4,7,8,9-テトラヒドロインデン、2,2'-ジシクロペンテニル、トランス-1,2-ジビニルシ

クロブタン、2-メチル1, 4-ヘキサジエン、1, 6-  
 -オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 4-ヘキ  
 サジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、  
 3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジ  
 メチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタト  
 リエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン、ジシクロオ  
 クタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニル-2-  
 ノルボルネンサンなどが挙げられる。これら非共役ジ  
 エンの中で、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボル  
 ネン、ジシクロペンタジエン、1, 9-デカジエンであ  
 り、特に好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネ  
 ン、ジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジ  
 エンは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を  
 混合して用いることもできる。

【0009】上記共重合ゴム中のエチレンと $\alpha$ -オレフ  
 ィンの組成比は、好ましくは重量比でエチレン/ $\alpha$ -オ  
 レフィンは20/80~90/5、さらに好ましくは3  
 0/70~90/10である。また、上記共重合ゴム中  
 の非共役ジエン成分は、好ましくはヨウ素価で5~6  
 0、さらに好ましくは10~55である。ヨウ素価が5  
 未満では、ヨウ素価3以上を残して水酸基変性しても、  
 ウレタン樹脂と好適に接着する水酸基が得られない。一  
 方、ヨウ素価が60を超えると、混練り時のゲル化が著  
 しく、加工性に悪影響を及ぼす。

【0010】上記共重合ゴムは、いかなる製法によつて  
 製造されたものでもよく、結晶性および分子量分布は特  
 に限定されない。また、上記共重合ゴムのムーニー粘度  
 (ML<sub>1+1</sub>、100℃; JIS K6300)は、好ま  
 しくは10~400、さらに好ましくは15~200で  
 ある。

【0011】本発明に使用される(A)変性共重合ゴム  
 は、上記共重合ゴムの非共役ジエン成分に由来する二重  
 結合部分の一部が水酸化された、水酸基変性エチレン  
 - $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムである。こ  
 の水酸化変性法としては、例えば以下の①~③を挙げる  
 ことができる。

【0012】①共重合ゴムをエポキシ化したのち、加水  
 分解する方法

共重合ゴムを適当な有機溶媒に溶かしたのち、過酸化水  
 素を添加し、所定の温度、時間で反応させ、二重結合を  
 エポキシ化する。次いで、過酸化水素を分離したのち、  
 酸水溶液を加え、エポキシ環を開環してジオール化す  
 る。さらに、溶媒を分離して、(A)変性共重合ゴムを  
 得る。

【0013】②共重合ゴムにハイドロボレーション反応  
 を行なったのち、過酸化水素で酸化する方法

共重合ゴムを適当な有機溶媒に溶かしたのち、ボランと  
 反応させ、塩基性過酸化水素を加えて酸化し、二重結合  
 を水酸化化する。次いで、過酸化水素および溶媒を分離  
 して、(A)変性共重合ゴムを得る。

【0014】③共重合ゴムに有機酸と過酸化水素との混  
 合物を添加し酸化する方法

共重合ゴムを適当な有機溶媒に溶かしたのち、有機酸と  
 過酸化水素を添加し、所定の温度・時間で反応させ、二  
 重結合を水酸化化する。次いで、過酸化水素および溶媒  
 を分離して、(A)変性共重合ゴムを得る。

【0015】以上の水酸基変性法により得られた(A)  
 変性共重合ゴムは、水酸基量25 (mmol/100g  
 ポリマー)以上、残存ヨウ素価3以上が好ましく、さら  
 に好ましくは水酸基量50~450 (mmol/100  
 gポリマー)、残存ヨウ素価5~57である。水酸基量  
 が25 (mmol/100gポリマー)未満では、ウレ  
 タン樹脂中のイソシアネート基と反応する水酸基の量が  
 不十分で接着性に劣る。また、残存ヨウ素価が3未満で  
 は、二重結合が不十分で、加硫後に好適なゴム弾性が得  
 られない。

【0016】次に、本発明で使用される(B)化合物  
 は、その化学構造中に脂環式アミン、または複素環式ア  
 ミンを含有するものであり、加硫を促進する働きを示す  
 ものである。この(B)化合物としては、N-シクロヘ  
 キシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド〔具体  
 例; 大内新興化学工業(株)製、ノクセラーCZ〕、ピ  
 ペリジニウムペンタメチレンジチオカルバメート〔具体  
 例; 大内新興化学工業(株)製、ノクセラーPPD〕、  
 N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルス  
 ルフェンアミド〔具体例; 大内新興化学工業(株)製、  
 ノクセラーDZ〕、メルカプトベンゾチアゾールのシク  
 ロヘキシルアミン塩〔具体例; 大内新興化学工業(株)  
 製、ノクセラーM-60〕、ピペコリンピペコリルジメ  
 チルカーバメート〔具体例; 大内新興化学工業(株)  
 製、ノクセラーP〕、ジペンタメチレンチウラムテトラ  
 スルフィド〔具体例; 大内新興化学工業(株)製、ノク  
 セラーTRA〕、ヘキサメチレントトラミン〔具体例;  
 大内新興化学工業(株)製、ノクセラーH〕などが挙げ  
 られる。

【0017】これらの(B)化合物の中では、N-シク  
 ロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド〔具  
 体例; 大内新興化学工業(株)製、ノクセラーCZ〕、  
 ピペリジニウムペンタメチレンジチオカルバメート〔具  
 体例; 大内新興化学工業(株)製、ノクセラーPP  
 D〕、N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾ  
 リルスルフェンアミド〔具体例; 大内新興化学工業  
 (株)製、ノクセラーDZ〕、メルカプトベンゾチアゾ  
 ールのシクロヘキシルアミン塩〔具体例; 大内新興化学  
 工業(株)製、ノクセラーM-60〕が好ましい。これ  
 らの(B)化合物は、本発明のゴム組成物中で、加硫反  
 応の際、ウレタン樹脂中のイソシアネート基と、(A)  
 変性共重合ゴム中の水酸基とのウレタン結合生成反応を  
 促進する触媒となる、脂環式アミンまたは複素環式アミ  
 ンを生成するものである。これらの(B)化合物は、1

種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0018】(B)化合物の添加量は、(A)変性共重合ゴム100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.1~8重量部である。0.1重量部未満では、触媒となるシクロヘキシル環などの脂環式アミン、あるいは複素環式アミンの発生量が不十分で、イソシアネート基と水酸基の反応が促進せず、接着性に劣る。一方、10重量部を超えると、加硫物から(B)化合物が著しくブリードアウトし、外観や触感が損なわれる。

【0019】なお、本発明のゴム組成物には、上記

(B)化合物以外の加硫促進剤(以下「他の加硫促進剤」ともいう)を併用することができる。この他の加硫促進剤としては、例えばアセトアルデヒド・アンモニアなどのアルデヒドアンモニア類；*n*-ブチルアルデヒド・アニリン縮合品、ブチルアルデヒド・モノブチルアルデヒド縮合品、ヘプトアルデヒド・アニリン反応品、トリクロトニリデン・テトラミンなどのアルデヒドアミン類；ジフェニルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジン、オルト・トリル・ピグアニド、ジカテコール・ホウ酸のジオルト・トリル・グアニジン塩などのグアニジン塩類；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアジル・ジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、2-(2,4-ジニトロフェニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(*N,N*-ジエチルチオ・カルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノ・ジチオ)ベンゾチアゾール、4-モルホニル-2-ベンゾチアジル・ジスルフィドなどのチアゾール類；

【0020】*N*-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド、*N,N*-ジイソプロピル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド、*N*-*t*-ブチル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミドなどのスルフェンアミド類；チオカルバニド、エチレン・チオ尿素(2-メルカプトイミダゾリン)、ジエチル・チオ尿素、ジブチル・チオ尿素、混合アルキルチオ尿素、ジラウリルチオ尿素などのチオ尿素類；ジメチル・ジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチル・ジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ-*n*-ブチル・カルバミン酸ナトリウム、ジメチル・ジチオカルバミン酸鉛、ジアミル・ジチオカルバミン酸鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアミル・ジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチル・ジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチル・ジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジル・ジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-ペンタメチレン・ジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニル・ジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチル・ジチオカルバミン酸セレン、ジエチル・ジチオカルバミン酸セレン、ジエチル・ジチオカルバ

ミン酸カドミウム、ジメチル・ジチオカルバミン酸銅、ジメチル・ジチオカルバミン酸鉄、ジメチル・ジチオカルバミン酸ビスマス、メチルペンタメチレン・ジチオカルバミン酸ピペコリン、活性化ジチオカルバメートなどのジチオカルバミン酸塩類；

【0021】テトラメチルチウラム・モノスルフィド、活性化テトラメチルチウラム・ジスルフィド、テトラエチルチウラム・ジスルフィド、テトラブチルチウラム・ジスルフィド、*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジフェニルチウラム・ジスルフィド、ジペンタメチレンチウラム・ジスルフィド、ジペンタメチレンチウラム・テトラスルフィド、混合アルキル・チウラム・ジスルフィドなどのチウラム類；イソプロピル・キサントゲン酸ナトリウム、イソプロピル・キサントゲン酸亜鉛、ブチル・キサントゲン酸亜鉛などのザンテート類；4,4'-ジチオジモルホリン、アミノジアルキルジチオホスフェート、亜鉛-*o,o*-*n*-ブチル・ホスホロジチオエート、3-メルカプトイミダゾリン-チオン-2、チオグリコール酸エステルなどを挙げることができる。これらの他の加硫促進剤は、上記(B)化合物と組み合わせ、2種以上を混合して用いることもできる。

【0022】なお、本発明のゴム組成物には、通常のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムを主成分とする組成物において使用される各種の配合剤を添加することができる。

【0023】すなわち、本発明のゴム組成物に使用できる加硫剤としては、粉末イオウ、イオウ華、高分散性イオウ、不溶性イオウ、沈降イオウ、表面処理イオウ、塩化イオウ、一塩化イオウ、二塩化イオウ、トリアジン化合物、モルホリンスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、*N,N'*-ジチオ-ビス(ヘキサヒドロ-2*H*-アゼピノン-2)、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどが挙げられる。これらの加硫剤の中で、特に粉末イオウ、表面処理イオウ、高分散性イオウが好ましい。これらの加硫剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。加硫剤の添加量は、(A)変性共重合ゴム100重量部に對し、0.1~10重量部、好ましくは0.1~8重量部である。

【0024】また、本発明のゴム組成物に使用できる加硫促進剤としては、例えば酸化マグネシウム、亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛半華、複合活性亜鉛華、表面処理酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、極微細水酸化カルシウム、一酸化鉛、リサージ、鉛丹、鉛白などの金属酸化物、およびステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウムなどの有機酸類が挙げられる。特に、ステアリン酸、亜鉛華が好ましい。これらの加硫促進剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以

上を混合して用いることもできる。これらの加硫促進剤の添加量は、(A) 変性共重合ゴム 100 重量部に対し、0.1~20 重量部、好ましくは 0.5~10 重量部である。

【0025】さらに、本発明のゴム組成物に使用できる充填材、増量材としては、例えば SAF カーボンブラック、ISAF カーボンブラック、HAF カーボンブラック、FEF カーボンブラック、GPF カーボンブラック、SRF カーボンブラック、FT カーボンブラック、MT カーボンブラック、アセチレンカーボンブラック、ケッチエンブラック、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽微性炭酸カルシウム、極微細活性炭炭酸カルシウム、特殊炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、天然ケイ酸、合成無水ケイ酸、合成含水ケイ酸、合成ケイ酸カルシウム、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリンクレー、焼成クレー、パイロフライトクレー、カオリン、シラン処理クレー、セリサイト、タルク、微粉タルク、ケイ酸カルシウム（ワラストナイト、ゾーノトナイト、花卉状ケイ酸カルシウム）、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、無水ケイ酸、マイカ、ケイ酸マグネシウム、アスベスト、PFM (Processed Mineral Fiber)、セピオライト、チタン酸カリウム、エレスタダイト、セッコウ繊維、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン、シラスバルーン、カーボン系バルーン、フェノール樹脂、尿素樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂などの有機系バルーン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維（チョップドストランド、ローピング、ミルドガラス繊維、ガラスフレーク）、カットファイバー、ロックファイバー、マイクロファイバー、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、タッキファイアー、エボナイト粉末、木粉、セラミックス、ゴム粉末、再生ゴムなどを挙げることができる。これらは、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。これらの充填材・増量材の添加量は、(A) 変性共重合ゴム 100 重量部に対し、300 重量部以下、好ましくは 1~200 重量部である。

【0026】さらに、本発明のゴム組成物には、上記 (A) 変性共重合ゴム以外の、他のエラストマーや樹脂を配合することができる。これらの他のエラストマーや樹脂としては、スチレン-ブタジエンゴム、水添スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、イソプレングム、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体、ブタジエンゴム、クロロプレングム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水添アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエチ

レン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、多硫化ゴム、エピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム、ポリエーテルウレタンゴム、ポリエステルウレタンゴム、メチルシリコンゴム、ビニル-メチルシリコンゴム、フェニル-メチルシリコンゴム、フッ素ゴム、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、4-メチルペンテン-1 樹脂、1,3-ペンタジエン樹脂、1,2-ポリブタジエン、ポリスチレン、ABS 樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリオキシメチレンなどが挙げられる。これらの他のエラストマーや樹脂は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。これらの他のエラストマーや樹脂の添加量は (A) 変性共重合ゴム 100 重量部に対し、100 重量部以下、好ましくは 1~80 重量部である。

【0027】さらに、本発明のゴム組成物に使用できる軟化剤としては、例えばアロマトニック系、ナフテン系、パラフィン系などの石油系軟化剤、ヒマシ油、綿実油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ロウ油などの植物系軟化剤、黒サブ、白サブ、飴サブなどを挙げることでできる。軟化剤は、(A) 変性共重合ゴムの分子間力を弱め、加工を容易にするとともに、充填材として配合するカーボンブラック、ホワイトカーボンなどの分散を助け、あるいは加硫ゴムの硬さを低下させ、柔軟性、弾性を増す目的で使用される。これらの軟化剤は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。軟化剤の添加量は、(A) 変性共重合ゴム 100 重量部に対し、300 重量部以下、好ましくは 1~200 重量部である。

【0028】さらに、本発明のゴム組成物に使用できる老化防止剤としては、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体系、モノ、ビス、トリス、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、イミダゾール系、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系、リン酸系の老化防止剤などを挙げることができる。これらの老化防止剤は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。老化防止剤の添加量は、(A) 変性共重合ゴム 100 重量部に対し、10 重量部以下、好ましくは 0.1~5 重量部である。

【0029】本発明のゴム組成物には、そのほか紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性可塑剤、液状ゴム、官能基含有オリゴマー、着色剤、耐油性向上剤、発泡剤、発泡助剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、奪水剤、活性剤、ワックス、カップリング剤、素練り促進剤、抗菌剤、加工助剤などを任意に配合すること

ができる。

【0030】本発明のゴム組成物の調製は、各成分の良好な分散が得られれば、如何なる方法を用いてもよい。混合は、乾燥ペレット化工程またはペレット、クラム形状の製品になった後のいずれの段階においても可能である。好ましくは、(A)変性共重合ゴムを、バンパリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの通常のゴム混練り装置を用いて、ゴムを軟化させておいてから、充填材、加硫促進助剤、金属酸化物、軟化剤などを添加・混練りしたのち、加硫剤、(B)化合物、脱水剤などを添加・混練りすることにより得ることができる。各成分の添加方法、添加順序、混練り方法、混練り機などの種類は、特に限定されるものではない。

【0031】本発明のゴム組成物は、成形加工性に優れており、通常のゴム加工で使用されているプレス成形、押し出し成形、射出成形、トランスファー成形、カレンダー成形などにより、容易に成形される。本発明のゴム組成物は、これら各種配合物を含有したゴム組成物を上記のようにロール、バンパリーミキサーなどの混合機を用いて混練りされたもの、およびその加硫生成物も含まれる。

【0032】本発明のゴム組成物を用い、(イ)本発明のゴム組成物を主成分とする層と、(ロ)ウレタン樹脂を主成分とする層とからなる、ゴム/ウレタン樹脂積層体となすことができる。ここで、(ロ)ウレタン樹脂層を形成するウレタン樹脂、例えばウレタン樹脂塗料は、一般に「一液型」と「二液型」に分類され、これらの形の組み合わせは多くあるが、事実上、5種類に分類される。「一液型」は、空気中の酸素で硬化する油変性型、空気中の湿気硬化する湿気硬化型、加熱により硬化するブロック化型がある。「二液型」は、アミン、スズ系などの触媒により硬化する触媒硬化型、ポリオールとイソシアネート基との反応によるポリオール硬化型がある。上記(イ)ゴム組成物層は、これらのいずれのウレタン樹脂とも良好な親和性を有している。

【0033】なお、(ロ)ウレタン樹脂層を構成するウレタン樹脂には、硬化後の表面の摺動性を上げるために、シリコンオイルやポリテトラフルオロエチレン(テフロン)パウダーなどを混ぜることができる。これらの添加量は、ウレタン樹脂100重量部に対し、0.5~50重量部、好ましくは1~40重量部である。0.5重量部未満では、摺動性の効果が乏しく、一方50重量部を超えると、著しくブリードアウトし、悪影響を及ぼす。

【0034】上記ゴム/ウレタン樹脂積層体は、例えば図1に示すように、押し出し成形機1より(イ)ゴム組成物層となるべき本発明のゴム組成物を押し出して、未加硫成形品2を形成させ、この成形品2をマイクロ波加硫装置(UHF)からなる加硫装置3、熱風加硫装置(HAV)からなる加硫装置4に搬送して加硫を施す。

【0035】ここで、押し出し成形機1からシート状の未加硫成形品2が押し出された直後に、ウレタン樹脂塗料5〔(ロ)ウレタン樹脂層〕を塗布する。塗布する方法としては、一般に行われている方法が可能であり、例えばスプレーガンを用いて塗布する方法、刷毛塗りによる方法、ロールコーターなどを用いる方法が挙げられる。また、特開平5-237448号公報に開示されているように、押し出し機の口金を改良して、口金にウレタン樹脂塗料を供給し、押し出しと同時に塗布する方法もある。

【0036】ウレタン樹脂塗料5が塗布された未加硫成形品2は、加硫工程に送られ、加硫装置3、4で、加硫と塗布後のウレタン樹脂塗料の硬化が同時に行なわれ、ゴム/ウレタン樹脂積層体6が得られる。なお、図1では、(ロ)ウレタン樹脂層として、ウレタン樹脂塗料を用いた場合について説明したが、これに限定されるものではない。また、必要に応じて、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ、加硫などの加工を施すこともできる。

【0037】本発明のゴム組成物およびこのゴム組成物から得られる積層体は、シールスポンジ、窓枠、グラスラン、サイドモールドなどの自動車部品、ホース、チューブ、ベルト、各種ロール、Oリング、各種シール用ゴム部品などの工業用ゴム製品、ルーフィングなどの建築用、電線ケーブル、履物、AV機器、OA機器、LSI、LSDなどの電気・電子機器部品、医療用具などの塗装を施される用途、また表面コーティングにより摺動抵抗を下げる必要がある用途、ウレタンなどの接着剤を使用して他の材料と接着して使用される用途などに幅広く利用することができる。

【0038】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、実施例中における%および部数は、特に断らない限り、重量基準である。また、実施例中における各種の測定は、次のとおりである。

【0039】ヨウ素価

紫外線吸収スペクトル法により測定した。

エポキシ基付加量

Jay法&R. R. Jay; Anal. Chem., 36, 667 (1964)に準じて、滴定法によりエポキシ基付加量を求めた。

水酸基付加量

JIS K0070、OH基の測定法に準じて、滴定法により水酸基付加量を求めた。

非共役ジエンに由来する二重結合の水酸化率

水酸基付加量から、水酸基に転じた二重結合を算出したのものと、ヨウ素価から算出した変性前の二重結合量の比から求めた。

剥離試験

積層体の加硫ゴム層とウレタン樹脂層の剥離試験を、5

0mm/分、180度剥離で行なった。ウレタン樹脂層と加硫ゴム層の接着性は、◎が接着（材料破壊）、×が非接着（界面剥離）を示す。

【0040】参考例1

水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム(1) [OH-EP(1)]の製造

①エポキシ変性

ムーニー粘度39、エチレン含量57.2モル%、プロピレン含量39.4モル%、非共役ジエン含量3.4モル%のエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合ゴム〔ヨウ素価=36.6、水酸基付加量=0 (mmol/100g-EPT)、以下「EP-1」という) 250gを、トルエン3.6Lに溶解し、温度60℃に保ち、攪拌した。次いで、リンモリブデンヘテロポリ酸とトリオクチルメチルアンモニウムクロライドよりなる触媒6.5gを加えたのち、31%過酸化水素水溶液58mlを加え、70分反応させた。反応後、有機相を分離し、アセトンを添加して共重合体を析出させたのち、50℃で20時間真空乾燥して残留溶媒を除去した。得られたエポキシ変性共重合ゴム(以下「EPOXY-EP(1)」という)を滴定により分析し、エポキシ基付加量を求めた。

EPOXY-EP(1) ;

ヨウ素価=9.4

エポキシ基付加量=105 (mmol/100gポリマー)

【0041】②水酸基変性

上記EPOXY-EP(1) 200gを、トルエン3Lに溶解し、温度60℃に保ち攪拌した。次いで、1N塩酸300mlを加え、120分反応させた。反応後、有機相を分離し、メタノールを添加して変性共重合ゴムを析出させたのち、50℃で20時間乾燥して残留溶媒を除去した。得られた水酸基変性共重合ゴム(以下「OH-EP(1)」という)を滴定により分析し、水酸基付加量を求めた。

OH-EP(1) ;

ヨウ素価=9.4

水酸基付加量=210 (mmol/100gポリマー)

【0042】水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム(2) [OH-EP(2)]の製造

①エポキシ変性

リンモリブデンヘテロポリ酸とトリオクチルメチルアンモニウムクロライドよりなる触媒を5.2gに変量し、31%過酸化水素水溶液を23mlに変量する以外は、EPOXY-EP(1)と同様の操作で、エポキシ変性共重合ゴム(以下「EPOXY-EP(2)」を得た。得られたEPOXY-EP(2)を滴定により分析し、エポキシ基付加量を求めた。

EPOXY-EP(2) ;

ヨウ素価=20.0

エポキシ基付加量=65 (mmol/100gポリマー)

②水酸基変性

次いで、上記OH-EP(1)と同様の操作で水酸基変性を実施した。得られた水酸基変性共重合ゴム(以下「OH-EP(2)」という)を滴定により分析し、水酸基付加量を求めた。

OH-EP(2) ;

10 ヨウ素価=20.0

水酸基付加量=130 (mmol/100gポリマー)

【0043】水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム(3) [OH-EP(3)]の製造

①エポキシ変性

リンモリブデンヘテロポリ酸とトリオクチルメチルアンモニウムクロライドよりなる触媒を4.1gに変量し、31%過酸化水素水溶液を4mlに変量する以外は、EPOXY-EP(1)と同様の操作で、エポキシ変性共重合ゴム(以下「EPOXY-EP(3)」を得た。得られたEPOXY-EP(3)を滴定により分析し、エポキシ基付加量を求めた。

EPOXY-EP(3) ;

ヨウ素価=34.0

エポキシ基付加量=10 (mmol/100gポリマー)

②水酸基変性

次いで、上記OH-EP(1)と同様の操作で水酸基変性を実施した。得られた水酸基変性共重合ゴム(以下「OH-EP(3)」という)を滴定により分析し、水酸基付加量を求めた。

OH-EP(3) ;

ヨウ素価=34.0

水酸基付加量=20 (mmol/100gポリマー)

【0044】水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム(4) [OH-EP(4)]の製造

①エポキシ変性

リンモリブデンヘテロポリ酸とトリオクチルメチルアンモニウムクロライドよりなる触媒を5.5gに変量し、31%過酸化水素水溶液を50mlに変量する以外は、EPOXY-EP(1)と同様の操作で、エポキシ変性共重合ゴム(以下「EPOXY-EP(4)」を得た。得られたEPOXY-EP(4)を滴定により分析し、エポキシ基付加量を求めた。

EPOXY-EP(4) ;

ヨウ素価=2.0

エポキシ基付加量=225 (mmol/100gポリマー)

50 ②水酸基変性

次いで、上記OH-EP (1) と同様の操作で水酸基変性を実施した。得られた水酸基変性共重合ゴム (以下「OH-EP (4)」という) を滴定により分析し、水酸基付加量を求めた。

OH-EP (4) ;

ヨウ素価=2.0

水酸基付加量=450 (mmol/100g ポリマー)

【0045】参考例2 (ウレタン樹脂塗料接着試験)

ウレタン接着試験において使用した変性共重合ゴムおよび配合剤は、次のとおりである。

変性共重合ゴム; OH-EP (1)

OH-EP (2)

OH-EP (3)

OH-EP (4)

エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴム;  
EP (1)

【0046】加硫促進剤; ステアリン酸 [花王 (株) 製、ステアリン酸 Runac S60]

金属酸化物; 亜鉛華 [堺化学工業 (株) 製、亜鉛華1号]

充填材; HAFカーボンブラック [東海カーボン (株) 製、シースト3]

軟化剤; パラフィン系石油系軟化剤 [出光興産 (株) 製、PW-90]

【0047】化合物 (加硫促進剤); N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド [大内新興化学工業 (株) 製、ノクセラーCZ]

メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩 [大内新興化学工業 (株) 製、ノクセラーM-60]

ピペリジニウムペンタメチレンジチオカルバメート [大内新興化学工業 (株) 製、ノクセラーPPD]

N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド [大内新興化学工業 (株) 製、ノクセラー-DZ]

メルカプトベンゾチアゾール [大内新興化学工業 (株) 製、ノクセラーM]

【0048】加硫剤; 粉末イオウ [鶴見化学 (株) 製、粉末イオウ]

奪水剤; 湿式合成酸化カルシウム [井上石灰工業 (株) 製、ベスタPP]

10 【0049】実施例1~4、比較例1~2

表1~2に示される配合処方に従い、バンバリーミキサーで混練りし、次いでオープンロールによって厚さ2mmの未加硫のシート状組成物を作製した。次いで、二液型ウレタン樹脂塗料 [日本合成ゴム (株) 製、マイティグリップ5000、5070] を用い、未加硫状態の上記シート状組成物の表面に、塗膜が100 $\mu$ m程度の厚みになるように塗布した。未加硫状態のシート状ゴム組成物にウレタン樹脂塗料を塗布した塗装体を、220℃のオープンに入れて10分間加硫し、ゴムの加硫と塗料の硬化を同時に行い、ゴム/ウレタン樹脂積層体を得た。結果を表1~2に示す。

【0050】表1から明らかなように、実施例1~4は、本発明のゴム組成物であり、ウレタン樹脂塗料と接着し、ゴム層が材料破壊した。これに対し、比較例1は、未変性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムを用いたゴム組成物であり、ウレタン樹脂塗料と接着せず、界面剥離した。また、比較例2は、本発明の (B) 化合物の配合量が少なすぎる例であり、剥離強度、ウレタン接着性に劣る。

【0051】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
<b>配合処方 (部)</b>				
OH-EP (1)	100	-	100	-
OH-EP (2)	-	100	-	100
OH-EP (3)	-	-	-	-
OH-EP (4)	-	-	-	-
EP (1)	-	-	-	-
ステアリン酸	1	1	1	1
亜鉛華 1 号	5	5	5	5
シート 3	80	110	140	60
PW-90	20	30	60	10
ノクセラー CZ	1.5	0.5	-	-
ノクセラー M-60	-	0.2	-	-
ノクセラー PPD	-	-	0.2	-
ノクセラー DZ	-	-	-	1
ノクセラー M	-	-	-	1
粉末イオウ	1	1	1	0.8
ベスタ PP	3	3	3	3
<b>評価結果</b>				
剥離強度 (MPa/cm)	0.8	0.7	0.6	0.7
ウレタン接着性	◎	◎	◎	◎

【0052】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2
<b>配合処方 (部)</b>		
OH-EP (1)	-	100
OH-EP (2)	-	-
OH-EP (3)	-	-
OH-EP (4)	-	-
EP (1)	100	-
ステアリン酸	1	1
亜鉛華 1 号	5	5
シースト 3	90	100
PW-90	20	30
ノクセラー CZ	-	-
ノクセラー M-60	-	0.05
ノクセラー PPD	-	-
ノクセラー DZ	0.7	-
ノクセラー M	-	-
粉末イオウ	0.8	1
ベスタ PP	3	3
<b>評価結果</b>		
剥離強度 (MPa/cm)	0.1	0.2
ウレタン接着性	×	×

【0053】

【発明の効果】本発明の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムに特定の化合物を配合したゴム組成物は、ウレタン樹脂との接着性、例えばウレタン樹脂塗料などに対する被塗装性に優れている。従って、例えば未加硫状態の本発明のゴム組成物表面にウレタン樹脂塗料を塗布し、加硫装置に搬送するだけで、ゴムの加硫と同時にウレタン樹脂層を形成することができ、簡単にゴム/ウレタン樹脂積層体を得られ、従来の機械的粗面化、脱脂、プライマー処理などの前処理工程が不要で、製造工程を格段に簡略化することができるため、作業時間を短縮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のゴム/ウレタン樹脂積層体の製造方法の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 押し出し成形機
- 2 未加硫成形品
- 3 マイクロ波加硫装置 (UHF)
- 4 熱空気加硫装置 (HAV)
- 5 ウレタン樹脂塗料 (塗布装置)
- 6 ゴム/ウレタン樹脂積層体

【図 1】



- 1…押し出し成形機
- 2…成形物 (未加硫)
- 3…マイクロ波加硫装置 (UHF)
- 4…熱空気加硫装置 (HAV)
- 5…ウレタン樹脂塗料 (塗布装置)
- 6…ゴム/ウレタン樹脂積層体